

(2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143316

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.CI.

**C01G 49/06****C08K 3/22****C08L101/00****C09C 1/24**

(21)Application number : 06-312688

(71)Applicant : TITAN KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.11.1994

(72)Inventor : TOKUNAGA HIDEAKI  
YOSHIMI AKIRA**(54) IRON OXIDE PIGMENT, ITS PRODUCTION AND ITS USE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a granular iron oxide pigment having a hematite structure of Mn solid soln. which is nonmagnetic and has excellent heat resistance and dispersibility by adding an alkali aq. soln. to a mixture soln. of ferrous salt soln. and manganese soln., completing oxidation under specified conditions, and subjecting the oxide to hydrothermal treatment.

**CONSTITUTION:** After a mixture soln. of ferrous salt soln. and a specified ratio of manganese soln. is controlled to 5-20° C liquid temp. in a nonoxidizing atmosphere, an alkali soln. is added to control pH of the soln. to 10-13. While the obtd. suspension is maintained at 5-30° C, air is blown into the suspension under strong agitation to complete oxidation within 50min to synthesize hydrated double oxides essentially comprising a  $\delta$  FeOOH structure. Successively, the suspension is controlled to have pH6-13 and is subjected to hydrothermal treatment at 100-200° C to obtain the pigment of the purpose. The obtd. pigment is an iron oxide pigment comprising granular double oxides which have easy sintering property without containing sintered particles and has no spinel structure by an X-ray diffraction measurement, and has a hematite structure essentially comprising iron and containing a soln. soln. of  $\leq$ 50atm.% Mn to the iron.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 01.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-143316

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 G 49/06  
C 0 8 K 3/22  
C 0 8 L 101/00  
C 0 9 C 1/24

識別記号 A  
A  
KAE  
PAL

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-312688

(22)出願日 平成6年(1994)11月22日

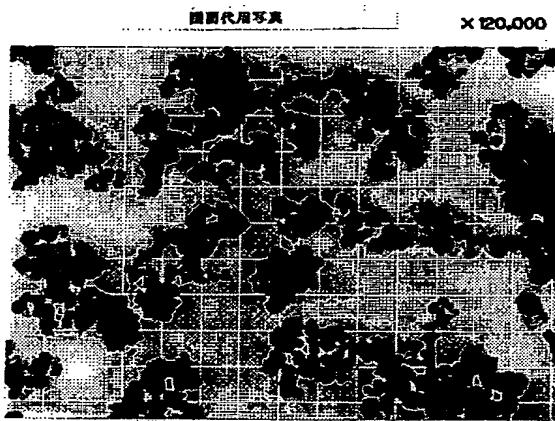
(71)出願人 000109255  
チタン工業株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の25  
(72)発明者 徳永 英明  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内  
(72)発明者 吉見 晃  
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ  
ン工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 湯浅 勝三 (外6名)

(54)【発明の名称】 酸化鉄系顔料、その製造方法及びその利用

(57)【要約】

【目的】 非磁性のヘマタイト構造とするため、添加するマンガンを全量3価とするための焼成工程を必要としない方法を水熱合成法で確立し、焼結粒子のない、分散性及び分散安定性のよいMn固有の酸化鉄系顔料を製造する。

【構成】  $\delta$  FeOOH構造或いは $\delta$  FeOOH構造を主体とする複合含水酸化物の懸濁水溶液のpHを6~13に調整し、100~200°Cで水熱処理することにより、鉄に対してMnとして0~50%固溶した、鉄を主成分とするヘマタイト構造を示す酸化鉄系顔料を製造する。



写真

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折測定によるスピネル構造物を含有しない、かつ、焼結粒子のない易焼結性の粒状を呈する複合酸化物であり、鉄に対してMnとして50原子%以下を固溶した、鉄を主成分とするヘマタイト構造を示す酸化鉄系顔料。

【請求項2】 請求項1に記載の酸化鉄系顔料であって、平均径が0.01～0.1μmであり、鉄に対してMnとして5原子%未満固溶した、赤色乃至赤褐色を呈することを特徴とする透明性の酸化鉄系顔料。

【請求項3】 請求項1に記載の酸化鉄系顔料であって、平均径が0.01～0.1μmであり、鉄に対してMnとして5～50原子%固溶した、赤褐色乃至黒褐色を呈することを特徴とする透明性の酸化鉄系顔料。

【請求項4】 非酸化性雰囲気にて液温を5～20°Cに調整した第一鉄塩溶液と所定比量のマンガン水溶液との混合溶液にアルカリ水溶液を加えpH10～13に調整し、該懸濁液の水温を5～30°Cに保持したまま、強力な攪拌のもと空気を該懸濁液に吹き込み50分以内に酸化を終了させてδFeOOH構造を主体とする複合含水酸化物を合成し、引き続き、該懸濁液のpHを6～13に調整して、100～200°Cで水熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の酸化鉄系顔料の製造方法。

【請求項5】 非酸化性雰囲気にて液温を5～30°Cに調整した第一鉄塩溶液と所定比量のマンガン水溶液との混合溶液にアルカリ水溶液を加えpH9～13に調整し、該懸濁液の水温を5～40°Cに保持したまま、該懸濁液中の鉄及びマンガンの2価イオンの全量を3価のイオンに酸化するに必要な量以上の過酸化水素を加えてδFeOOH構造を有する複合含水酸化物を合成し、引き続き、該懸濁液のpHを6～13に調整して、100～200°Cで水熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の酸化鉄系顔料の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の酸化鉄系顔料を含むことを特徴とする樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗料特に木工用塗料並びに樹脂、プラスチックなどの着色剤として用いられる酸化鉄系顔料に関し、詳しくは粒子径並びにマンガン固溶量を調整することにより、赤色～赤褐色～黒褐色に変化させた透明性の酸化鉄系顔料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 黒色系の酸化鉄顔料としてはマグネタイト粒子が汎用されているが、マグネタイト粒子は150°C以上ではマグヘマイト又はヘマタイトに変化するため、以前より着色剤として用いるには耐熱性に問題があった。

【0003】 このため、Mnが固溶した鉄を主成分とす

10

20

30

40

50

2

るヘマタイト構造を有する耐熱性黒色顔料が検討されており、古くは、特公昭47-30085号報において鉄とマンガンの混合酸化物を焼成する方法が開示された。又、特開平4-144924号報ではマグネタイト粒子に湿式にてMn化合物又はMn化合物とFe化合物を被覆し焼成する方法、特開平5-221653号報では湿式にて鉄とマンガンとの共沈物を作成し焼成する方法、或いは特開平6-263449号報ではMn含有のゲーサイト構造を有する含水酸化鉄粒子粉末を脱水、焼きなましをする方法が開示された。しかしながら、これらの方法では、最終的には焼成工程を取り入れているため得られた製造物は粒度の大きなものとなり、更には焼結を起こしているため分散性のよいものではなかった。

【0004】一方、水熱処理を行うものとして、特開平6-224020号報では鉄化合物及びマンガンを含む2価の金属化合物との複合含水酸化物を水熱処理する方法が開示されているが、これはスピネル構造を有する磁性酸化物の製造法を開示したものである。又、特開昭63-112663号報では、鉄、マンガン及びアルミニウムの混合化合物を水熱処理する方法を開示しているが、これは薄板状の酸化鉄顔料を製造するものであった。

【0005】従って、従来では水熱合成法によって、粒状を呈し、ヘマタイト構造、即ち、非磁性であるMn固溶の鉄を主成分とする複合酸化物は得られていなかつた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の技術的課題は水熱合成法により、粒状を呈する、非磁性であって耐熱性並びに分散性に優れたMn固溶のヘマタイト構造を有する酸化鉄系顔料を製造することにあり、その延長の第二の課題として粒径を0.01～0.1μmに制御し、かつ、Mn固溶量を変化させることにより、赤色～赤褐色～黒褐色とした透明性の酸化鉄系顔料を製造することにある。

【0007】その技術的課題を具体的にいうと、前述した特開平6-224020の如く、従来の方法では、鉄及びマンガンの複合含水酸化物をそのまま水熱処理すると磁性を有するスピネル構造となることが知られている。これはマンガンが2価のイオンのまま残存するため、生成物は強磁性体であるスピネル型マンガンフェライトとなるためである。即ち、磁性を有するものが主体或いは混在する複合酸化物を塗料等に用いた場合磁気凝集を引き起し、分散性並びに分散安定性を損なう問題があった。

【0008】そのため、非磁性のものとするためには、マンガンを全量3価とする必要があり、かつ、その3価とするための操作である焼成工程を取り入れない製造法を確立することが、本発明の最大の課題であった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した技術的課題である添加するマンガンの全量を3価のイオンとするため種々検討を重ねた結果、 $\delta\text{FeOOH}$ 構造もしくは $\alpha\text{FeOOH}$ 構造を主体とした鉄とマンガンの複合含水酸化物を水熱処理することにより本発明を完成させた。

【0010】即ち、本発明は、X線回折測定によるスピネル構造物を含有しない、かつ、焼結粒子のない易焼結性の粒状を呈する複合酸化物であり、鉄に対してMnとして50原子%以下を固溶した、鉄を主成分とするヘマタイト構造を示す酸化鉄系顔料であり、又、平均径を0.01~0.1μmに制御し、かつ、マンガン固溶量を0~50原子%に変化させることにより赤色~赤褐色~黒褐色とした透明性の酸化鉄系顔料である。

【0011】本発明による酸化鉄系顔料は以下の要領で製造される。

【0012】まず、第一鉄塩水溶液と所定比重のマンガン塩水溶液の混合液を非酸化雰囲気でアルカリ溶液と混合し、空気の吹き込みもしくは過酸化水素を添加して $\delta\text{FeOOH}$ 構造もしくは $\alpha\text{FeOOH}$ 構造を主体とした鉄とマンガンの複合含水酸化物を作成する。引き続き、該懸濁液のpHを6~13に調整して、100~200°Cで水熱処理することにより所望するMn固溶の鉄を主成分とする、粒状を呈するヘマタイト構造を示す酸化鉄系顔料を得ることができる。

【0013】本発明における第一鉄塩としては硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄などが、マンガン塩としては硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガンなどが、又、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、アンモニアガスなどを用いることができ、特別制限されるものはない。

【0014】次に、平均径を0.01~0.1μmに制御するための $\delta\text{FeOOH}$ 構造もしくは $\alpha\text{FeOOH}$ 構造を主成分とした鉄とマンガンの複合含水酸化物を作成する方法について詳細に説明する。

【0015】まず、空気吹き込みによる方法では、中和して得られる混合懸濁液の液温を5~30°C、pHを10~13に調整すること並びに強力な攪拌のもと酸化時間を最長50分以内で完了させが必要であり、このうち、酸化時間を極力短くすることが好ましい。一方、酸化時間が5分以内と極端に短い場合には、Mn及びFeが2価のまま残りやすいため、これらは水熱処理後スピネル構造となり、磁性を有するものとなる。このため、酸化時間は10~50分、好ましくは20~40分で行う必要がある。

【0016】温度並びにpHの条件を上記の如く選択した理由は、 $\alpha\text{FeOOH}$ 並びにマンガンフェライト核の発生を抑制するためであるが、ある程度の割合であれば許容されるので、本発明では $\delta\text{FeOOH}$ 構造を主体とする、と表現した。これは、 $\alpha\text{FeOOH}$ 構造のものは

20%程度までの量であれば水熱処理時に溶解析出するため生成物における影響はないが、それ以上多くなった場合水熱処理時の温度を200°C以上高くする必要があり好ましくはない。一方マンガンフェライトについては1~2%でも存在した場合ヘマタイト構造にはならず、磁性を有するものとの混合物となる場合があるため好ましくない。このため上述した如く液温を5~30°C、pHを10~13とすることが好ましいとしたものである。

【0017】又、強力な攪拌とするためには空気の吹き込みだけでは不充分であり、機械的な攪拌のもと空気を吹き込むことが必要である。これには300rpm以上での攪拌機を用いればよく、ホモミキサー、ホモナイザーなどの高速攪拌機を用いてもよい。

【0018】次に、過酸化水素を添加する場合については、鉄塩及びマンガン塩の全量を3価とするのに必要な量（以下、これを「当量」という）以上を添加する必要があるが必要以上に用いても効果はなくむしろコストを上げる要因となる。そのため好ましくは1.05~1.5倍当量とすべきである。一方、過酸化水素の添加量が当量より少ない場合には、水熱処理後にスピネル構造をした強磁性体であるマンガンフェライトとが混在したものとなり、磁気凝集を起こすため分散性並びに分散安定性の悪いものとなる。

【0019】過酸化水素を当量以上添加する方法の場合は、上述の空気吹き込みによる方法の場合の条件程厳しくはないが、中和して得られる混合懸濁液の液温は5~40°C、pHを9~13に制御することが好ましい。これは、過酸化水素添加の場合には $\alpha\text{FeOOH}$ よりマンガンフェライト核がより発生し易いためであり、この場合には、生成させる複合含水酸化物は $\delta\text{FeOOH}$ 構造のものに限定することが好ましい。

【0020】マンガンの固溶量は0~50原子%であるがその量を変化させることにより、又、平均径を0.01~0.07μmに制御することにより、赤色~赤褐色~黒褐色とした耐熱性の優れた透明性の酸化鉄系顔料とができる。本発明による顔料は、従来の焼成法により得られたMn固溶酸化鉄系顔料に比べ、平均径が小さく、又、焼成工程で生成する焼結粒子がないので分散性に優れ、また、水熱法を用いたにもかかわらず粒状を呈し且つ非磁性であったため分散安定性に優れている。しかしながら、用いられる樹脂或いは溶媒によっては相性があるため、有機物を被覆することにより更に一層分散性並びに分散安定性のよいものとなる。これに用いられる有機物は公知のもの、例えば脂肪酸、脂肪酸塩、界面活性剤、シリコンオイルあるいは各種カップリング剤などがある。

【0021】又、本発明の如く平均径が0.1μm以下の小さなものを乾燥させた場合、乾燥時に二次凝集し固まったものとなるため分散性が悪くなる。このような場

合、ラウリン酸ナトリウムやオレイン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩を乾燥前に処理しておくと、二次凝集を起こさずソフトなものとなり、かつ、乾燥後に粉碎や処理する手間も省ける。その被覆量は処理する粒子の大きさにより異なるが、平均径0.1μm以下のものであれば1～10重量%程度である。

## 【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。以下の実施例は単に例示のため記すものであり、発明の範囲がこれらによって制限されるものではない。 \*10

## 〈配合1〉

顔料	5.3重量部
大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂 アクリディック47-712(NV50%)	5.5 "
トルエン	4.5 "
酢酸ブチル	1.5 "
ソルベッソ100	1.5 "

## 〈配合2〉

大日本インキ化学工業(株)製アクリル樹脂 アクリディック47-712(NV50%)	16.6重量部
同社製メラミン樹脂 スーパーベッカミンL-117(NV60%)	7.9 "

次に、これを6Milsのブレードにてアート紙及びペットフィルムに塗布、それぞれ1時間セッティングした後130°Cで焼き付けた。アート紙に塗布した塗膜はスガ試験機製カラーテスターにてL, a, bの測定を行なった。又、ペットフィルムに塗布した塗膜はスガ試験機製直読式ヘーズコンピューターにて全光線透過率(Tt)とヘーズを測定した。

## 実施例1

窒素ガスを通気しながら、10°Cに調整した0.5N-NaOH水溶液5.2リットルに、同じく10°Cに調整した1.43Mo1/リットルの硫酸第一鉄水溶液6.76ミリリットルと1.86Mo1/リットルの硫酸マンガン水溶液1.74ミリリットルとを混合したMn/Fe=1/3の溶液を添加して鉄とマンガンとの混合水酸化物を生成させ、さらに該溶液のpHを12、液温を15°C、全容量を6リットルに調整する。

【0026】その溶液をターピン型攪拌羽根を要した攪拌機で5.00rpmで攪拌しながら空気を5リットル/minで35分間吹き込むことにより酸化を行い、δFeO(OH)構造を主体とする鉄とマンガンの複合水酸化物を得、更に該水溶液のpHを10に調整した後、180°Cで1時間水熱処理する。該懸濁液を室温まで冷却した後、顔料に対して3%の量のオレイン酸ナトリウムを添加し、pHを6.5に調整後、濾別、洗浄し雑塩を除き100°Cで乾燥した。得られた粒子は平均径0.03μmのヘマタイト構造をした粒状物であった。

【0027】得られた顔料粉末を上記の要領で塗料化を行い、色と透明性についての評価を行った。その結果、

\* 【0023】尚、本発明での平均径は透過型電子顕微鏡写真で測定した値である。又、実施例における色と透明性を評価するための塗料化は次の通りである。

【0024】塗料化は、まず、下記に示す配合1の割合で3φのガラスピーブを用いPaint Conditionerで30分間分散させた。更に配合2を加え、再度Paint Conditionerで10分間分散を行い、これを塗料とした。

## 【0025】

L=4.8, a=0.2, b=-1.5, Tt=3.1, ヘーズ=7.1の透明性に優れた黒褐色であった。

【0028】又、このものの電子顕微鏡写真を図1に、X線回折図を図2に示す。

## 実施例2

実施例1における空気吹き込みによる酸化を、3.5%過酸化水素6.7gの添加とした以外は実施例1と同様にした。得られた粒子は平均径0.03μmのヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものはL=5.2, a=0.4, b=-0.9, Tt=2.8, ヘーズ=7.5であり、実施例1と同様に透明性に優れた黒褐色であった。

## 実施例3

実施例2におけるMn/Fe=1/3を1/7とした以外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径0.03μmのヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものはL=4.9, a=1.0, b=-0.7, Tt=7.0, ヘーズ=6.0の透明性に優れた黒褐色であった。

## 実施例4

実施例2における水熱処理前のpHを6.5、水熱処理温度を110°Cとした以外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径0.01μmのヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものはL=6.3, a=1.2, b=-0.7, Tt=10.1, ヘーズ=11.0の透明性に優れた黒褐色であった。

## 実施例5

実施例2における水熱処理前のpHを12.5とした以

外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径 $0.07\mu\text{m}$ のヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものは $L = 3.9, a = 0.1, b = -1.7, Tt = 1.0, \text{ヘーズ} = 7.7$ の透明性に優れた黒褐色であった。

実施例6

実施例2における $\text{Mn}/\text{Fe} = 1/3$ を $1/20$ とした以外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径 $0.03\mu\text{m}$ のヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものは $L = 16.0, a = 23.5, b = 10.0, Tt = 21.4, \text{ヘーズ} = 6.7$ の透明性に優れた赤褐色であった。

実施例7

実施例2における $\text{Mn}/\text{Fe} = 1/3$ を0とした以外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径 $0.03\mu\text{m}$ のヘマタイト構造をした粒状物であった。また、塗料化したものは $L = 23.2, a = 32.7, b = 1*$

\* $4.2, Tt = 22.5, \text{ヘーズ} = 6.8$ の透明性に優れた赤色であった。

比較例1

実施例2における過酸化水素の添加量を $2/3$ に減らし当量以下とした以外は実施例2と同様に行った。得られた粒子は平均径 $0.01\mu\text{m}$ のヘマタイト構造とスピネル構造が混ったものであり磁性を示すものであった。又、粉末の色も実施例2のものに比べ若干赤味がかったものであった。このもののX線回折図を図3に示す。

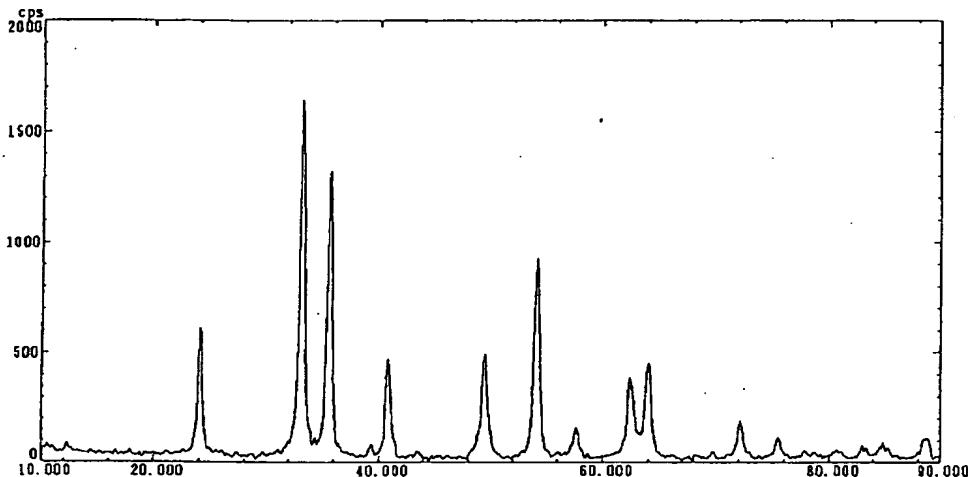
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作成したものの粒子構造を示す12万倍の透過型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で作成したもののX線回折パターン図である。

【図3】比較例1で作成したもののX線回折パターン図である。尚、図3中●で示したもののがスピネル構造を示すピークである。

【図2】

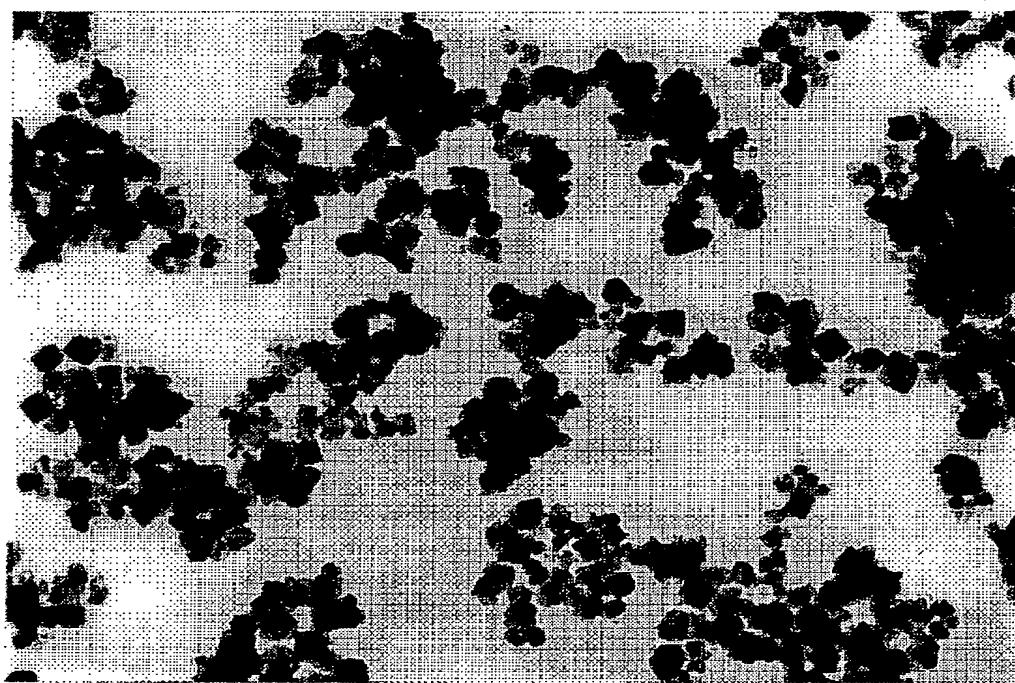


【図1】

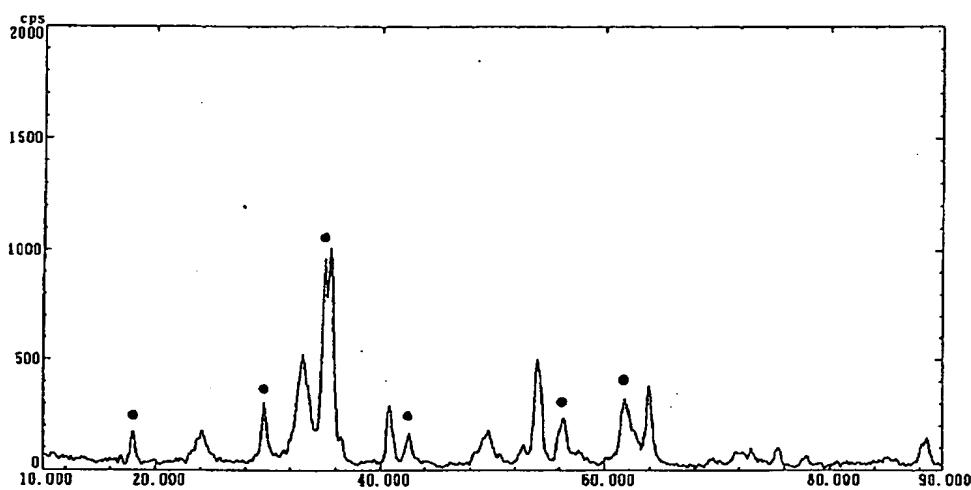
早  
真

國面代用写真

×120,000

早  
真

【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**